

# OPTICAL DIFFRACTION PATTERN MOLDING

Publication number: JP10116016 (A)

Publication date: 1998-05-06

Inventor(s): TAJIMA SHINJI; YOSHIDA KOJI +

Applicant(s): DAINIPPON PRINTING CO LTD +

Classification:

- International: B32B15/08; B42D15/10; B44C1/17; G03H1/18; B32B15/08; B42D15/10; B44C1/17; G03H1/18; (IPC1-7): B32B15/08; B42D15/10; B44C1/17; G03H1/18

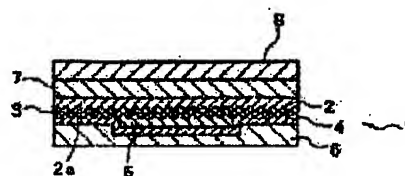
- European:

Application number: JP19960287567 19961009

Priority number(s): JP19960287567 19961009

## Abstract of JP 10116016 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the metal luster of a metallic reflection layer from being lost with lapse of time with an optical diffraction pattern molding having the layer constitution obtd. by successively laminating a transparent reflection layer consisting of a thin film of a metal oxide and the metallic reflection layer consisting of a metallic thin film on an optical diffraction pattern forming layer. **SOLUTION:** This optical diffraction pattern molding 1 has the layer constitution obtd. by successively laminating the transparent reflection layer 3 consisting of the thin film of the metal oxide and the metallic reflection layer 4 consisting of the metallic thin film on the relief surface 2 of the optical diffraction pattern forming layer 2 formed with the interference fringes of the optical diffraction patterns as a surface relief. In such a case, the metallic reflection layer 4 is formed by using the metal having the ionization energy larger than the ionization energy of the metal in the metal oxide forming the transparent reflection layer 3.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-116016

(43)公開日 平成10年(1998)5月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 H 1/18

G 0 3 H 1/18

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

H

B 4 2 D 15/10

5 0 1

B 4 2 D 15/10

5 0 1 G

B 4 4 C 1/17

B 4 4 C 1/17

H

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平8-287567

(22)出願日

平成8年(1996)10月9日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 田島 真治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 吉田 宏治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

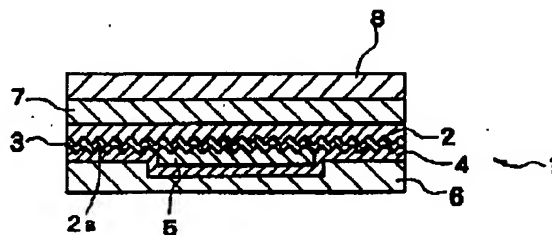
(74)代理人 弁理士 細井 勇

(54)【発明の名称】 光回折パターン形成体

(57)【要約】

【課題】金属酸化物の薄膜からなる透明反射層3と、金属薄膜からなる金属反射層4とを光回折パターン形成層2に順次積層してなる層構成を有する光回折パターン形成体1において、金属反射層4の金属光沢が経時的に失われてしまわないようにする。

【解決手段】光回折パターンの干渉縞が表面レリーフとして形成された光回折パターン形成層2のレリーフ面2aに、金属酸化物の薄膜からなる透明反射層3と、金属薄膜からなる金属反射層4とを光回折パターン形成層2に順次積層してなる層構成を有する光回折パターン形成体1であって、透明反射層3を形成する金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーが大きい金属を用いて金属反射層4を形成する。



1 : 光回折パターン形成体

2 : 光回折パターン形成層

2a : レリーフ面

3 : 透明反射層

4 : 金属反射層

5 : 情報表示層

6 : 接着剤層

8 : 基材シート

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光回折パターンの干渉縞が表面レリーフとして形成された光回折パターン形成層のレリーフ面に、透明反射層と金属反射層とを順次積層してなる光回折パターン形成体において、金属酸化物の薄膜により透明反射層を形成するとともに、当該金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーが大きい金属を用いて金属反射層を形成してなることを特徴とする光回折パターン形成体。

【請求項2】 $TiO_2$  からなる薄膜により透明反射層を形成した請求項1記載の光回折パターン形成体。

【請求項3】基材シート上に光回折パターン形成層、透明反射層、金属反射層、接着剤層を順次積層してなる請求項1、又は2記載の光回折パターン形成体。

【請求項4】透明反射層と金属反射層との積層界面の一部に情報表示層が形成された請求項1、2、又は3記載の光回折パターン形成層。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光回折パターン形成体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、装飾性や、セキュリティ性に優れているという理由から、クレジットカード、キャッシュカード、各種金券類等の多くには、立体的な三次元画像を再生することができる回折格子やホログラム等の光回折パターン形成体が設けられるようになってきている。

【0003】本出願人は、このような光回折パターン形成体の一つとして、光回折パターンの干渉縞を表面レリーフとして形成した光回折パターン形成層のレリーフ面に、光回折パターン形成層とは屈折率の異なる物質からなる透明反射層と、当該透明反射層の下層の一部に形成される情報表示層と、所望の金属光沢を有する金属薄膜によって形成された金属反射層とを順次積層してなるものを先に提案している（特開平7-129069号公報）。

【0004】かかる光回折パターン形成体は、これを透明反射層側から観察したときに、透明反射層からの反射光によって結像する立体画像と、情報表示層の下層側に位置する金属反射層からの反射光によって結像する立体画像とを、透明反射層を透かして観察される情報表示層に記録した情報に同調させることができ、また、光回折パターンによる再生像の背景には金属反射層の美しい金属光沢が現れるため、従来公知の光回折パターン形成体に比べて、装飾性やセキュリティ性をよりいっそう優れたものとすることができるという利点を有している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の如き構成で光回折パターン形成体を作製すると、得られる光回折パターン形成体のなかには、金属反射層の金属

光沢が経時的に失われていき、当該金属反射層からの反射光による立体画像も得られなくなってしまうというものが一部に見受けられていた。

【0006】本発明者らは、このような問題が生じる原因を究明するとともに、これを解決すべく鋭意研究を重ねた結果、金属光沢が失われていく現象は、主に、金属反射層と透明反射層との界面で起こり、また、両層を形成する材質の組み合わせによっても金属薄膜の金属光沢が失われてしまうものと、そうでないものがあり、不透明反射層は金属酸化物の薄膜により形成することがあるが、特に、この場合に金属光沢が失われていくものが多いという知見を得、かかる知見に基づき本発明を完成するに至った。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明光回折パターン形成体は、光回折パターンの干渉縞が表面レリーフとして形成された光回折パターン形成層のレリーフ面に、透明反射層と金属反射層とを順次積層してなる光回折パターン形成体において、金属酸化物の薄膜により透明反射層を形成するとともに、当該金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーが大きい金属を用いて金属反射層を形成してなることを特徴とする。

【0008】本発明にあっては透明反射層を $TiO_2$  からなる薄膜により形成するのが好ましい。また、本発明光回折パターン形成体は、基材シート上に光回折パターン形成層、透明反射層、金属反射層、接着剤層を順次積層してなる構成とすることもでき、更に、透明反射層と金属反射層との積層界面には、その一部に情報表示層を形成することもできる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に基づき詳細に説明する。尚、図1は本発明光回折パターン形成体1の一例を示す断面概略図であり、本発明光回折パターン形成体1は、図示する一例のように光回折パターン形成層2のレリーフ面2aに、透明反射層3と金属反射層4とを順次積層してなるものである。

【0010】本発明光回折パターン形成体1における透明反射層3は、可視領域で透明な金属酸化物の薄膜により形成されており、金属酸化物としては透明反射層3の反射効率を高めるべく光回折パターン形成層2と屈折率の異なるものが適宜選択され、その屈折率の差は0.1以上であれば良いが、好ましくは0.3以上であり、より好ましくは0.5以上である。また、透明反射層3の膜厚は、薄膜を形成する材料の透明領域であれば良いが、通常は100～10000Åであるのが好ましい。

【0011】透明反射層3を形成するのに用いる金属酸化物には（当該金属酸化物の屈折率： $n$ をカッコ書きで付記する）、例えば、 $Fe_2O_3$  ( $n=2.7$ )、 $TiO_2$  ( $n=2.6$ )、 $PbO$  ( $n=2.6$ )、 $Bi_2O_3$  ( $n=2.5$ )、 $Ta_2O_5$  ( $n=2.4$ )、 $CeO$

$_2$  ( $n=2.3$ )、 $\text{CdO}$  ( $n=2.2$ )、 $\text{ZnO}$  ( $n=2.1$ )、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $n=2.0$ )、 $\text{WO}_3$  ( $n=2.0$ )、 $\text{SiO}$  ( $n=2.0$ )、 $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $n=2.0$ )、 $\text{ZrO}_2$  ( $n=2.0$ )、 $\text{Cd}_2\text{O}_3$  ( $n=1.8$ )、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $n=1.8$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n=1.6$ )等が挙げられるが、光回折パターン形成層2を形成するのに通常用いられる後述するような樹脂との屈折率差が大きく、また、透明性も高く比較的安価であるという点から $\text{TiO}_2$ が好ましく、透明反射層3はこれらの金属酸化物を用いて真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、イオンプレーティング法等の一般的な薄膜形成手段により形成することができる。

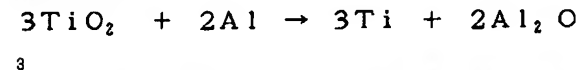
【0012】また、本発明光回折パターン形成体1における金属反射層4は、透明反射層3を形成する金属酸化物中の金属元素よりもイオン化エネルギーの大きい金属を用いて形成され、例えば、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Rb}$ 等の金属単体、又はこれらを二種以上組み合わせる合金のなかから、透明反射層3を形成する金属酸化物との組み合わせに応じてその材料を適宜選択し、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD、電気メッキ等により形成することができ、その厚みは200～1000Åであるのが好ましい。尚、合金を用いて金属反射層4を形成する場合には、当該合金中に含まれる金属元素の各々が、透明反射層3を形成する金属酸化物中の金属元素よりもイオン化エネルギーの大きいものとする必要がある。

【0013】本発明にあつては、金属酸化物の薄膜からなる透明反射層3に積層する金属反射層4を、当該金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーの大きい金属で形成したことが特に重要であり、かかる構成を採用することで、金属酸化物の薄膜からなる透明反射層3と、金属薄膜からなる金属反射層4とを光回折パターン形成層2に順次積層してなる層構成を有する光回折パターン形成体1において、金属反射層4の金属光沢を長期にわたって維持することができる。

【0014】即ち、前述したように、金属反射層4の金属光沢が失われる現象は、主に、金属反射層4と透明反射層3との界面で起こっており、特に、不透明反射層3を金属酸化物の薄膜により形成した場合に金属光沢が失

われていくものが多いことから、金属酸化物中の酸素が金属反射層4の金属薄膜に移行してこれを酸化してしまうことが金属光沢が失われてしまう主な原因となっていると思われ、例えば、酸化チタンの薄膜により透明反射層3を形成し、これに金属アルミニウムを蒸着して金属反射層4を形成した場合には、金属反射層4の透明反射層3との界面が次第に白色化、若しくは透明化してアルミニウム特有の金属光沢が経時的に失われていってしまい、その部分には微粒子状のアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が存在していた。

【0015】 $\text{Ti}$ 原子と $\text{Al}$ 原子のイオン化エネルギーをみると、両者の第一イオン化エネルギーは、それぞれ656kJ/mol、577kJ/molであり、 $\text{Ti}$ 原子に比べて $\text{Al}$ 原子の方がイオン化エネルギーが小さくイオン化し易いことが判り、光回折パターン形成体が普通に使用される環境下で酸化チタンの薄膜と金属アルミニウムの薄膜とが接触した状態にあると、 $\text{Ti}$ 原子と $\text{Al}$ 原子との間で経時的な電子の授受が行なわれて $\text{Al}$ 原子がイオン化し、以下の化学反応が起こるものと推測される。



【0016】そこで、本発明者等は、金属酸化物の薄膜と金属薄膜とを積層するにあたり、両薄膜中に含まれる金属原子のイオン化エネルギーに着目して以下の実験を試みた。

#### 【0017】実験例

50μmPET原反に剥離層を塗工形成した後、アクリル樹脂により保護層を形成した。更にその上に紫外線硬化性樹脂により光回折パターン形成層を形成するとともに、該光回折パターン形成層の表面にスタンパーで回折格子を刻設して紫外線硬化し、次いで回折格子形成面に酸化チタンを蒸着して透明反射層を形成して透明回折格子蒸着箔Aを得た。

【0018】この透明回折格子蒸着箔Aの透明反射層の上に、表1に示す金属単体又は合金により金属反射層を形成し、更にその上にヒートシール層として塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系樹脂を塗工してそれぞれサンプル1～4とした。

#### 【0019】

【表1】

	金属反射層の材質	金属反射層の色
サンプル1	Cu-Al合金(※1)	金色
サンプル2	Al	銀色
サンプル3	Cu-Sn合金(※2)	金色
サンプル4	Ni	銀色

※1; Cu:Al=85重量部:15重量部

※2; Cu:Sn=60重量部:40重量部

【0020】サンプル1～4により塩化ビニルコア基材に回折格子を熱転写した後、温度60℃、湿度90%RH、24時間の条件で耐候性試験を行なった。

【0021】サンプル1、2により熱転写された回折格子は、光が透過して塩化ビニルコア基材の地肌が現れ、X線解析により組成を分析したところ、金属反射層中のAlが $Al_2O_3$ に変成し、酸化していた。ここで、Alの第1イオン化エネルギーは5.98eV、Tiの第1イオン化エネルギーは6.38eVであり、Alの第1イオン化エネルギーは、Tiの第1イオン化エネルギーよりも小さい。

【0022】サンプル3、4により熱転写された回折格子は、もとの金属光沢を保った状態で塩化ビニルコア基材の地肌はみられず、X線回折による組成分析では、金属反射層には若干の酸化物しかみられなかった。ここで、Snの第1イオン化エネルギーは7.34eV、Niの第1イオン化エネルギーは7.63eVであり、いずれもTiの第1イオン化エネルギーよりも大きい。

【0023】これらの実験例の結果から、金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーの大きい金属により金属薄膜を形成することによって、当該金属薄膜の金属光沢が経時的に失われてしまうのを防ぐことができ、美しい金属光沢を長期にわたって維持することが可能になるという知見を得、このような知見に基いて本発明の構成が導き出された。

【0024】ところで、本発明でいう光回折パターンとは回折格子、又はホログラムを意味し、本発明にあっては、かかる光回折パターンの干渉縞が表面レリーフとして光回折パターン形成層2の表面に形成されている。

【0025】光回折パターン形成層2に形成される光回折パターンの具体例としては、フレネルホログラム、ブラウンホーファーホログラム、レンズレスフーリエ変換ホログラム、イメージホログラム等のレーザー再生ホログラム、レインボーホログラム等の白色光再生ホログラム、更に、これらの原理を利用したカラーホログラム、コンピュータホログラム、ホログラムディスプレイ、マルチプレックスホログラム、ホログラフィックステレ

オグラム、マルチプレックスホログラムや、ホログラム記録手段を利用したホログラフィック回折格子等が挙げられ、その他、電子線描画装置等を用いて機械的に回折格子を作製することにより計算に基いて任意の回折光が得られる回折格子やホログラム等をあげることもでき、光回折パターン形成層2にはこれらのものが単一、又は多重に記録されていても良い。

【0026】光回折パターンの干渉縞を光回折パターン形成層2に形成するには、従来既知の方法を利用することができる。例えば、光回折パターンの干渉縞が凹凸模様形で記録された原版をプレス型として用い、この原版上に樹脂シートを置いて加熱ロール等の適宜手段によって両者を加熱圧着し、上記原版の凹凸模様をエンボスにより複製する等すれば良く、このようにして光回折パターン形成層2に光回折パターンの干渉縞を形成するのは量産性やコスト面で好ましい。また、光回折パターン形成層2に形成される表面レリーフの凹凸は、通常、ピッチが0.1～20μm、凹凸の高低差が0.01～1μm程度となるように形成される。

【0027】光回折パターン形成層2は、透明性を有する材料により形成されるが、光回折パターンの立体画像を透視可能な光透過性を有する程度に着色されていても良い。光回折パターン形成層2を着色するには、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染染料、建築染料、流下染料、可溶性建築染料、アイゾック染料、反応染料、カチオン染料、分散染料、酸化染料、金属錯塩染料等の染料や、ニトロ系顔料、アゾ系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、アジン系顔料等の中性型有機顔料、トリフェニルメタン系顔料、キサンテン系顔料等の陽イオン型有機顔料、アゾ系顔料、トリフェニルメタン系顔料等の陰イオン型有機顔料、コバルト系顔料、鉄系顔料、バナジウム系顔料、水銀系顔料、鉛系顔料、硫化物系顔料、セレン系顔料等の無機顔料等を用いることができる。

【0028】光回折パターン形成層2を着色するにあたり、その光透過率は光回折パターン形成層2の厚みによっても異なるが、白色光透過率が50%以上であるのが

好ましく、更に、ヘイズメーターにより測定される曇価が10%以下のものが好ましい。白色光透過率が50%未満であると光回折パターンの再生画像が鮮明に見えず立体感に乏しくなり、ヘイズメーターによる曇価が10%を超えると、光回折パターンの再生画像の背景に乳白色の曇りが生じ、この場合にも再生画像の鮮明さが失われ、立体感が乏しくなってしまう。

【0029】光回折パターン形成層2を着色するのに用いられる染料や顔料には、光回折パターン形成層2の材質やその形成方法、及び光回折パターン形成層2に対して行なわれる加工に対する耐久性が要求され、例えば、光回折パターン形成層2を後述するような電離放射線硬化型樹脂で形成する場合には、表面レリーフのエンボス後に相当量の紫外線や電子線等の電離放射線が照射されるため、これらの電離放射線に対して変褪色のないものを使用するのが好ましく、更に、このような耐久性の他に、耐薬品性、耐溶剤性、耐可塑剤性、洗濯堅牢性等の諸物性を考慮して使用する染料や顔料を前述したようなもののなかから適宜選択する。

【0030】ここで、顔料を用いて染色する場合には一般に光透過性が問題になり易く、顔料の粒径、周囲の樹脂に対する濡れ、分散性について考慮する必要があり、粒径が大き過ぎると透明性が低下し、濡れ、分散性が悪いと曇りが生じてしまう。このため、顔料の粒径は光の波長の1/2以下であるのが好ましく、共沈法、ロールミリング、ニクストルーピング等で樹脂に高濃度に分散して、濡れ、分散性を向上させたマスターバッチ、マスターペレット等を用いるのが好ましい。

【0031】光回折パターン形成層2を構成する材料としては、光回折パターンの干渉縞を形成することができる合成樹脂が用いられる。このような合成樹脂には、ポリ塩化ビニル、アクリル（例えば、ポリメチルメタクリレート等）、ポリスチレン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂、不飽和ポリエステル、メラミン、エポキシ等の熱硬化性樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリオール（メタ）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、若しくはトリアジン系（メタ）アクリレート等の電離放射線硬化性樹脂等を挙げることができ、電離放射線硬化性樹脂にはモノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ヒープチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチ

ロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテルテトラ（メタ）アクリレート等のラジカル重合性不飽和基を有する単量体等を添加することができる。

【0032】また、光回折パターン形成層2に用いる合成樹脂は、加熱プレス等により光回折パターンの干渉縞の微小凹凸形状を容易にエンボスすることができ、エンボス後には硬化して十分な耐久性が得られるものを用いるのが好ましく、熱成形性を有する電離放射線硬化性樹脂や、反応硬化型樹脂等が好ましく用いられる。

【0033】熱成形性を有する電離放射線硬化性樹脂としては、以下の化合物（1）～（8）を重合若しくは共重合させた重合体に対し、後述する方法（イ）～（ニ）によりラジカル重合性不飽和基を導入したものが挙げられる。

（1）水酸基を有する単量体：N-メチロール（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等。

（2）カルボキシル基を有する単量体：（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等。

（3）エポキシ基を有する単量体：グリシジル（メタ）アクリレート等。

（4）アジリジル基を有する単量体：2-アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、2-アジリジニルプロピオン酸アリル等。

（5）アミノ基を有する単量体：（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等。

（6）スルホン基を有する単量体：2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等。

（7）イソシアネート基を有する単量体：2, 4-トールエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの1モル対1モル付加物等のジイソシアネートと活性水素を有するラジカル重合性単量体の付加物等。

（8）さらに、上記の共重合体のガラス転移点を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記の化合物と、この化合物と共重合可能な以下のような単量体

とを共重合させることができる。共重合可能な単量体は、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0034】上述のようにして得られた重合体を以下に述べる方法(イ)～(ニ)により反応させ、ラジカル重合性不飽和基を導入することによって、熱成形性を有する電離放射線硬化性樹脂が得られる。

(イ) 水酸基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体等を縮合反応させる。

(ロ) カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

(ハ) エポキシ基、イソシアネート基あるいはアジリジニル基を有する単量体の重合体、又は共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体若しくはカルボキシル基を有する単量体を付加反応させる。

(ニ) 水酸基あるいはカルボキシル基を有する単量体の重合体又は共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体あるいはアジリジニル基を有する単量体あるいはジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体の1モル対1モルの付加物を付加反応させてもよい。

【0035】また、前述したような単量体と上記の熱成形性の電離放射線硬化性樹脂とを混合して用いることもできる。上記のものは、電子線照射により充分に硬化可能であるが、紫外線照射により硬化させる場合には、増感剤として、ベンゾキノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ハロゲン化アセトフェノン類等の紫外線照射によりラジカルを発生するものを用いることができる。

【0036】これらの合成樹脂によって構成される光回折パターン形成層2は、グラビアコート法、ダイコート法、ナイフコート法、ロールコート法等の慣用のコーティング法や、オフセット印刷法、シルク印刷法、活版印刷法等の一般の印刷法により塗工形成することができ、その厚さは0.1～10 $\mu$ mであるのが好ましく、より好ましくは0.5～50 $\mu$ mである。

【0037】本発明にあつては、図示するように、必要に応じて剥離層7を介し、基材シート8上に光回折パターン形成層2を形成して当該光回折パターン形成層2のリーフ面2aには前述したような透明反射層3と金属反射層4とを順次積層し、更に金属反射層4の上に接着剤層6を形成することもでき、本発明光回折パターン形成体1をこのように構成することで、本発明光回折パター

ン形成体1を転写シートとして用いて所望の光回折パターン形成体を転写対象物に容易に転写形成することができる。

【0038】基材シート8としては、ある程度の剛性と耐熱性を有する3～25 $\mu$ m程度のものが用いられ、具体的には、コンデンサーペーパー等の各種加工紙、又はポリエステル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリサルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、1,4-ポリシクロヘキシレンジメチルテレフタレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、セロファン等からなる合成樹脂シートを例示することができるが、寸法安定性、耐熱性、強靱性等からポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0039】剥離層7は、剥離性、箔切れ性を向上させるために必要に応じて0.1～1.0 $\mu$ m程度の厚みで設けられるものである。また、その材質として、基材シート8の材質に応じて透明性を有するものが適宜選択され、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、メラニン系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、スチレン系樹脂、シリコン、炭化水素を主成分とするワックス類、塩化ゴム、カゼイン、各種界面滑性剤、金属酸化物等を例示することができ、これらのものは単独で用いても又は2種以上を混合して用いても良い。尚、基材シート8自体が剥離性を有していれば剥離層7を設ける必要は特になく、この場合には剥離層7が設けられる位置に転写後の光回折パターン形成層2を保護する表面保護層を設けることもできる。

【0040】また、接着剤層6は転写対象物の用途に応じて適宜選択され、従来公知の感熱接着剤や粘着材を用いて形成することができ、感熱接着剤としては、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アミド系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられ、粘着剤としては、アクリル系、ゴム系のものが挙げられる。

【0041】更に、本発明では、図示するように透明反射層3と金属反射層4との積層界面の一部に情報表示層5を形成しておくことができ、当該情報表示層5には、文字、図形、記号、模様、絵柄、若しくはこれらの結合又はこれらと色彩との結合による所定の情報が記録されている。

【0042】上記情報表示層5は、例えば、透明反射層3との密着性に優れたバインダーを使用したインキで印刷することによって形成することができ、当該情報表示層5は金属反射層4が隠蔽される程度に着色されていても、金属反射層4が透けて観察される程度の透明性を有していても良い。ここで、上記バインダーとしてはエポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等の大きな極性を有する接着性に優れた

ものが好ましい。

【0043】また、情報表示層5の形成方法としては、シルク印刷、オフセット印刷、活版印刷等により透明反射層3の表面に印刷する方法や、転写シートを用いて転写形成する方法等を挙げることができる。

【0044】本発明においてこのような情報表示層5を透明反射層3と金属反射層4との積層界面の一部に形成しておくことにより、透明反射層3からの反射光によって結像する立体画像と、情報表示層の下層側に位置する金属反射層4からの反射光によって結像する立体画像とを、透明反射層3を透かして観察される情報表示層5に記録した情報に同調させ、本発明光回折パターン形成体1の装飾性やセキュリティ性をよりいっそう優れたものとすることができる。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明光回折パターン形成体にあつては、金属酸化物の薄膜からなる透明

反射層に積層する金属反射層を、当該金属酸化物中の金属よりもイオン化エネルギーの大きい金属で形成することにより、金属反射層の金属光沢を長期にわたって維持することができる。

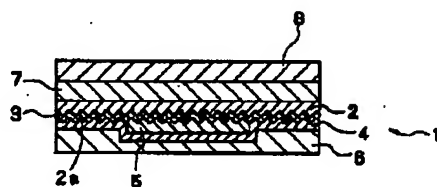
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明転写シートの一例を示す縦断概略面図である。

【符号の説明】

1	光回折パターン形成体
2	光回折パターン形成層
2a	レリーフ面
3	透明反射層
4	金属反射層
5	情報表示層
6	接着剤層
8	基材シート

【図1】



- 1 : 光回折パターン形成体
- 2 : 光回折パターン形成層
- 2a : レリーフ面
- 3 : 透明反射層
- 4 : 金属反射層
- 5 : 情報表示層
- 6 : 接着剤層
- 8 : 基材シート